

## PRODUCTION OF CROWN POLYMER, AND SOLID ELECTROLYTE

Publication number: JP7097450

Publication date: 1995-04-11

Inventor: SOEJIMA HIROSHI

Applicant: MITSUBISHI CABLE IND LTD

Classification:

- International: C08F38/00; C08G81/02; H01M6/18; C08F38/00;  
C08G81/00; H01M6/18; (IPC1-7): C08G81/02;  
C08F38/00; H01M6/18

- european:

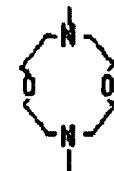
Application number: JP19930242573 19930929

Priority number(s): JP19930242573 19930929

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP7097450

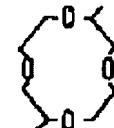
**PURPOSE:** To produce a crown polymer at a high yield by producing a polymer having side chains each of which has, through a hetero atom, two ether chains having the same or different two polymerizable ends and then combining the ether chains of two polymers above-produced with each other to form polyether rings. **CONSTITUTION:** A crown polymer A having a structure wherein polyether rings B (e. g. rings shown by formula I, II, or III) are arranged like a tunnel is produced by using, as the starting material, a compd. which has a branched side chain each branch comprising a linear ether chain having a polymerizable end and which has polymerizable groups at both ends of the main chain. The polymerizable ends of the side chain are inactivated if necessary, and then the polymerizable groups of the main chain are reacted with each other to produce a polymer. After the polymerizable ends of the side chain are freed from the inactivation if necessary, or different polymerizable ends are reacted to combine corresponding polymerizable ends with each other to form polyether rings.



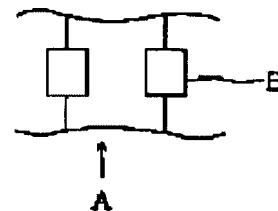
I



II



III



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

**特開平7-97450**

(43)公開日 平成7年(1995)4月11日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 08 G 81/02

C 08 F 38/00

H 01 M 6/18

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

NUV

MPU

E

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平5-242573

(22)出願日

平成5年(1993)9月29日

(71)出願人 000003263

三菱電線工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(72)発明者 副島 博

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電

線工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 高島 一

(54)【発明の名称】 クラウン系ポリマーの製造方法および固体電解質

(57)【要約】

【構成】 側鎖が重合性末端を有する鎖状エーテルの分岐鎖よりなり、主鎖の両末端が重合性置換基である化合物の上記重合性置換基を反応させて重合体を製造し、ついで、異なるまたは同一の重合性末端を有する二種類の該重合体を反応させて、各重合体側鎖の対応する上記鎖状エーテルの重合性末端が結合したポリエーテル系環を形成することを特徴とするクラウン系ポリマーの製造方法およびこのクラウン系ポリマーと電解質との混合物から成形されてなる固体電解質。

【効果】 ポリエーテル系環を有するクラウン系ポリマーが高収率で製造できる。また、このクラウン系ポリマーを用いて、各種電気化学デバイス用に有用な高イオン伝導の固体電解質を低コストで提供できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエーテル系環がトンネル状に配列保持される構造を有するクラウン系ポリマーの製造方法であって、側鎖が重合性末端を有する鎖状エーテルの分岐鎖よりなり、主鎖の両末端が重合性置換基である化合物を、必要に応じて上記重合性末端を不活性化した後、上記重合性置換基を反応させて重合体を製造し、ついで、必要に応じて上記重合性末端の不活性化を解除した後、異なるまたは同一の重合性末端を有する二種類の該重合体を反応させて、各重合体側鎖の対応する上記鎖状エーテルの重合性末端を結合させてポリエーテル系環を形成することを特徴とするクラウン系ポリマーの製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載のクラウン系ポリマーと電解質とから成形されてなる固体電解質。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリエーテル系環がトンネル状に配列保持される構造を有するクラウン系ポリマーの製造方法および固体電解質に関し、詳しくは高イオン伝導度を有するクラウン系ポリマーが高収率で製造できる方法およびその得られるクラウン系ポリマーを用いてなる薄型電池等の各種電気化学デバイス用材料として好適な固体電解質に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 固体電解質として、高分子固体電解質が室温においても極めて高いイオン伝導度を示すことが知られており、室温動作の電池をはじめとして、各種電気化学デバイス用の材料として有望視されている。この固体電解質用に好適なポリマーとして、本発明者は先に重合性有機基を有するクラウンエーテル系化合物の重合体からなり、その重合鎖を介してポリエーテル系環状部分がトンネル状に配列保持された構造を有するクラウン系ポリマーを発明して既に特許出願している。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、上記クラウン系ポリマーは、予めポリエーテル系環が形成されたモノマーを用いるので、その重合過程においてポリエーテル系環の立体構造歪みに起因して、ポリマーの収率が大幅に減少するという問題があった。本発明の目的は、上記の如き問題を解消し、ポリエーテル系環がトンネル状に配列保持される構造を有するクラウン系ポリマーを高収率で製造できる方法を提供することである。また、本発明の他の目的は、上記クラウン系ポリマーを用いて高イオン伝導度を有する固体電解質を提供することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、クラウン系ポリマーの製造において、その立体構造歪みに影響されない製造方法を鋭意研究の結果、ヘテロ原子を介して異なるまたは同一の重合性末端の二本の鎖状エーテルを有

10

20

30

40

50

する側鎖を持つ重合体を製造したのち、最終工程で上記鎖状エーテルを結合させてポリエーテル系環を形成するようにすると、上記目的が達成できることを見出し本発明を完成した。

【0005】 即ち、本発明のクラウン系ポリマーの製造方法は、側鎖が重合性末端を有する鎖状エーテルの分岐鎖よりなり、主鎖の両末端が重合性置換基である化合物を、必要に応じて上記重合性末端を不活性化した後、上記重合性置換基を反応させて重合体を製造し、ついで、必要に応じて上記重合性末端の不活性化を解除した後、異なるまたは同一の重合性末端を有する二種類の該重合体を反応させて、各重合体側鎖の対応する上記鎖状エーテルの重合性末端を結合させてポリエーテル系環を形成することを特徴とする。

【0006】 また、本発明の固体電解質は、上記方法で製造されるクラウン系ポリマーと電解質とから成形されてなるものである。

【0007】 以下、本発明をより詳細に説明する。本発明は、図 1 の模式図に示すように、ポリエーテル系環 B がトンネル状に配列保持される構造を有するクラウン系ポリマー A を製造する方法である。本発明方法では、図 2 の模式図に示すように、側鎖として重合性末端 X, Y を有する鎖状エーテルを持ち、主鎖の両末端に重合性置換基 W, Z を有する化合物を出発原料とする。具体的には、上記側鎖は、酸素、窒素、硫黄等の非共有電子対をもつヘテロ原子を成分とし二本の鎖状エーテルを持ち、その鎖状エーテルは例えば水酸基、ハロゲン、スルホネート、オレフィン類等の互いに反応する重合性基を末端に持つものである。なお、上記側鎖の重合性末端 X, Y は、互いに異なる基か、または同一の基であってもよい。また、上記主鎖両末端の重合性置換基は、例えばビニル基、ビニルエステル基、アルデヒド基、ニトロソ基、ニトリル基、ケテン基、イソシアナート基、カルペン類等の互いに反応して重合体を製造できるものであって、上記重合性置換基 W, Z は互いに異なる基または同一の基であってもよい。

【0008】 本発明方法では、まず、上記化合物を少なくとも 2 モルを、-70℃以下で 10 時間以上、望ましくは 12 時間以上触媒量のビリジンの存在下、ジメチルホルムアミド中で反応させ、図 3 の模式図に示す構造の重合体を製造する。このとき、上記重合体中に導入される側鎖数によって、得られるクラウン系ポリマーのイオン電導度が決まるので、本発明では重合体に付与するイオン電導度に基づいて、上記化合物の使用量を決定すればよい。

【0009】 上記重合において、側鎖の重合性末端が上記重合性置換基よりも活性な場合、予めこの重合性末端を不活性化することが必要である。この重合性末端の不活性化は、酸触媒下で上記化合物の重合性有機基を O-t-ブチル化、塩化トリチルによるトリチル化、ベンジル

化、0-シリル化、0-メタンスルホニル化、0-アシル化、エステル化、アセタール化等の方法で保護基Pを反応させることによってなされる。上記保護基Pとしては、t-ブチル基、トリチル基、ベンジル基、メタンスルホニル基、アシル基等が挙げられる。

【0010】ついで、上記保護基Pで不活性化されている場合は、該保護基Pを還元条件下での加水分解、水素添加等の方法によって脱離させた後、例えば図4に示すように、重合性置換基X、Yおよび重合性有機基X'、Y'を有する重合体D1、D2を、塩基存在下でのアルコールとハロゲン化物の置換反応、アルコールとスルホネートの置換反応、酸存在下でのアルコールへのオレフィンの付加反応等の方法等で、対応する重合性置換基XとX'およびYとY'を反応させて、ポリエーテル系環を有するクラウン系ポリマーを製造する。

【0011】上記ポリエーテル系環としては、例えば下記式(1)～(3)に示す構造を有するものが挙げられる。

【0012】

【化1】



(1)

【0013】

【化2】



(2)

【0014】

【化3】



(3)

【0015】本発明で製造されるクラウン系ポリマーは、陽イオンに対して配位能を有する酸素、窒素、硫黄等の非共有電子対をもつテロ原子を成分とするポリエーテル系環がトンネル状に配列されるので、このポリエーテル系環内部がイオンパスとなってキャリアイオンが安定に移動できるようになる。

【0016】このポリエーテル系環の大きさは、目的とするトンネル径の大きさ等により適宜に決定される。なお、上記クラウン系ポリマーを固体電解質の形成に用いる場合は、キャリアイオンの大きさに基づいてそれが通過しうる大きさのポリエーテル系環とされる。一般的には、4～10のテロ原子からなる大きさのポリエーテル系環とされる。また、固体電解質を形成するときは、

C-S-Cからなるチオエーテル結合のような双極子モーメントが小さいポリエーテル系環とすると、キャリアイオンの捕獲力が弱くなつてイオン伝導度の向上に有利である。

【0017】本発明の固体電解質は、上記クラウン系ポリマーに、必要に応じて例えばジメチルホルムアミド等の適宜な有機溶媒を用い、電解質を混合してなる混合物を成形するか、または、クラウン系ポリマーから成形物を成形した後に、これを電解質の有機溶媒溶液中に浸漬処理する公知の方法でイオンキャリアをドープして作製される。

【0018】上記固体電解質の成形方法としては、キャスト法、プレス法、ゲル化剤と混合することによるシート状弹性化等が使用でき、任意の形状、大きさの固体電解質を作製できる。

【0019】上記電解質としては、Liイオン、Naイオン、Kイオン等の陽イオンと、Iイオン、 $CF_3SO_3$ イオン、 $BF_4^-$ イオン、 $ClO_4^-$ イオン、 $AlCl_4^-$ イオン、 $PF_6^-$ イオン、 $AsF_6^-$ イオン等の陰イオンとの組合せからなるアルカリ金属塩などが用いられる。具体的には、例えば $LiClO_4$ 、 $LiI$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiAlF_6$ 等の金属塩が好適に使用できる。この使用量は、目的とする固体電解質のイオン伝導度などによって適宜決定されるものであるが、通常クラウン系ポリマー100重量部に対して3～30重量部、好ましくは5～20重量部使用される。

【0020】なお、上記固体電解質の成形において、クラウン系ポリマーに電解質を混合するときに、必要に応じてハイドロゲルを電解質と併用することができる。このハイドロゲルを併用すると、固体電解質のイオン伝導度が向上するので好ましい。上記ハイドロゲルとしては、ポリアクリル酸、デンプン・アクリロニトリルグラフト共重合体ケン化物、デンプン・アクリル酸グラフト共重合体、カルボキシメチセルロース・イソブチレン・マレイン酸共重合体、酢酸ビニル・アクリル酸エステル共重合体ケン化物、ポリビニルアルコールなどが使用できる。このハイドロゲルの使用量は、クラウン系ポリマー100重量部に対して1～100重量部、好ましくは5～50重量部が適当である。

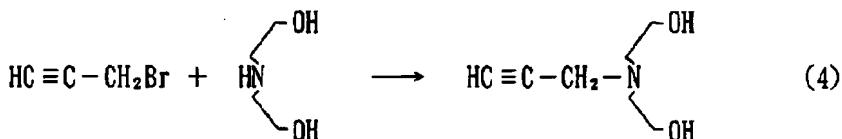
【0021】上記のようにして成形される固体電解質は、交流インピーダンスアナライザーで測定すると、 $10^{-8} S/cm$ オーダーの高いイオン伝導度を示す。したがつて、この固体電解質は、薄膜型電池をはじめとしてセンサ、ディスプレイ、コンデンサのような各種電気化学デバイス用として有用である。

【0022】

【作用】以上説明したとおり、本発明方法は特定の化合物を出発物質として重合体を製造した後に、その側鎖の重合性末端を反応させてポリエーテル系環を形成するようにしたので、ポリエーテル系環の立体構造歪みに影響

されることがなくなり、目的とするクラウン系ポリマーを高収率に製造できるようになる。また、上記方法によって得られるクラウン系ポリマーは、陽イオンに対して配位能を有する、酸素、窒素、硫黄等の非共有電子対を持つヘテロ原子を成分とするポリエーテル系環がトンネル状に配列保持される構造を有するようになるので、これがイオンパスとなってキャリアイオンが安定に移動できるようになる。したがって、このクラウン系ポリマーから成形される固体電解質は、高イオン伝導度を有するものになる。

\*10 【化4】



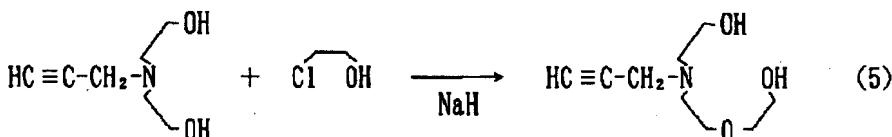
【0025】ついで得られた反応生成物1モルと、2-

クロロエタノール1モルとを、水素化ナトリウムの存在下に5時間攪拌して、反応式(5)に示す反応を行つ

※た。

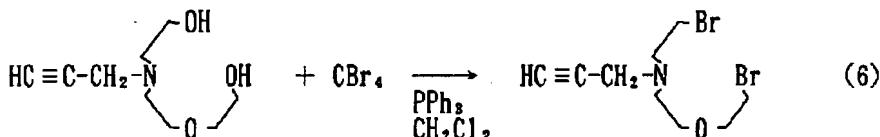
【0026】

【化5】

【0027】さらに上記反応生成物1モルに、 $\text{CBr}_4$  2モルを加え、 $\text{PPh}_3$  および  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  の存在下に2時間攪拌して、反応式(6)に示すように、側鎖の分★★岐末端を  $\text{Br}$  基に置換させた。

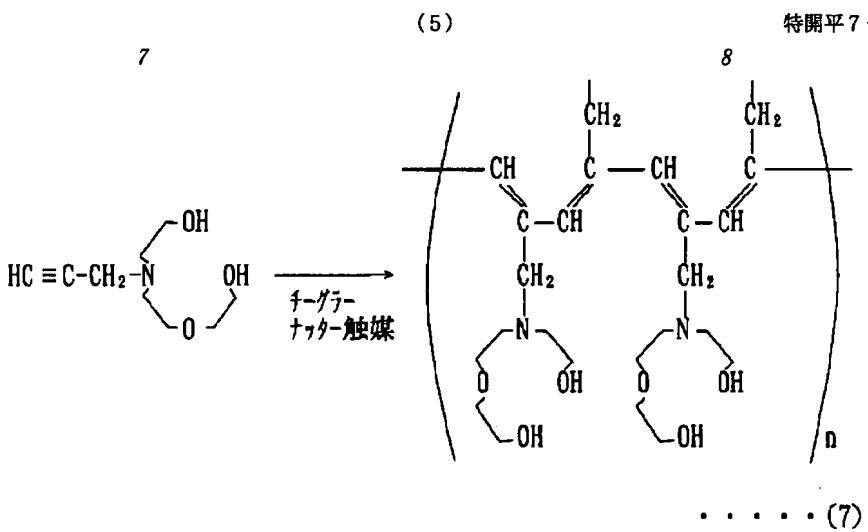
【0028】

【化6】

【0029】上記で得られた分岐末端に  $\text{OH}$  基を有する反応生成物を反応式(7)で示すように、また、分岐末端に  $\text{Br}$  基を有する反応生成物を反応式(8)で示すように、それぞれチーグラーナッターフレームの存在下にジメチルホルムアミド中、 $-72^\circ\text{C}$  で12時間重合させてそれぞれ重合体を製造した。

【0030】

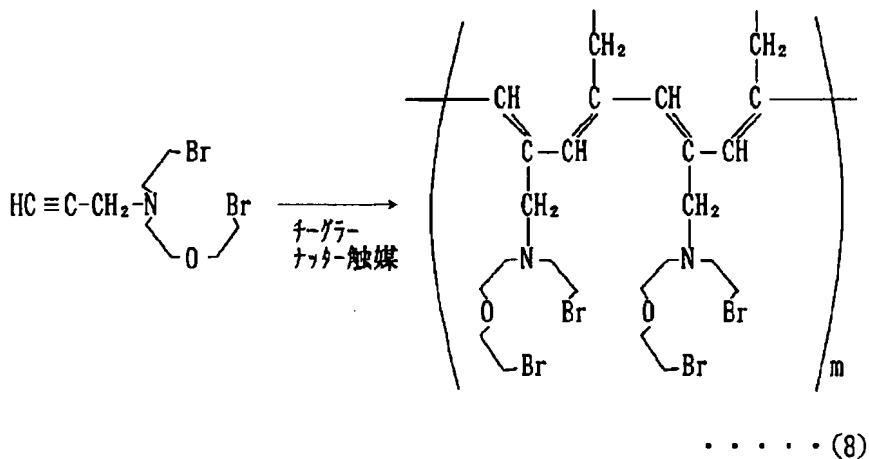
【化7】



ただし、nは1以上の正の整数である。

【0031】

\* \* 【化8】



ただし、mは1以上の正の整数である。

【0032】ついで、上記各重合体の当モル量を、触媒量のビリジンの存在下に12時間攪拌して、反応式(9)で示すように、上記重合体の対応する側鎖の各末端同志が結合されてなるポリエーテル系環を有するアザ

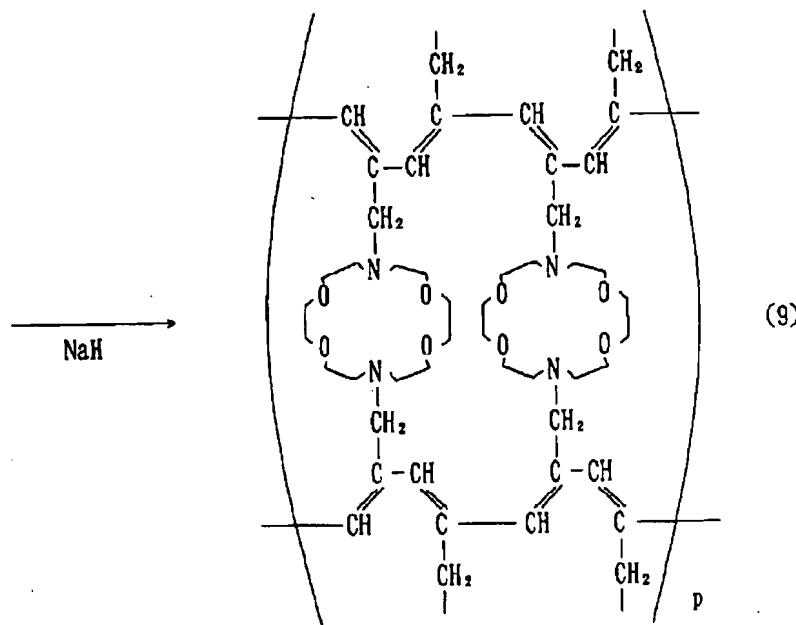
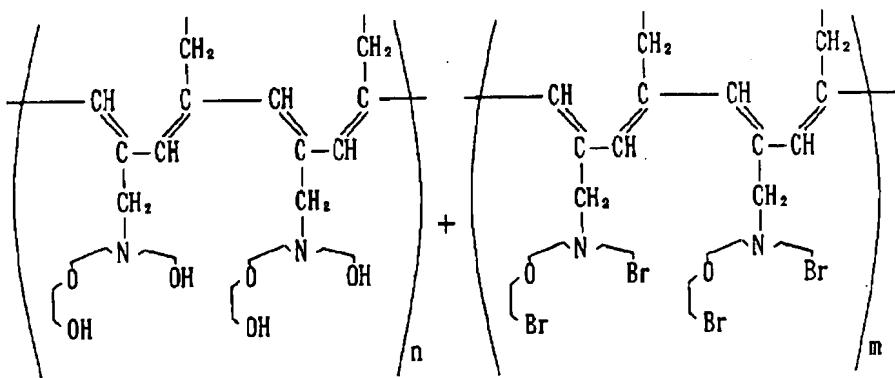
クラウン系ラダーポリマーを製造した。

【0033】

【化9】

9

10



ただし、n、mおよびpは1以上の同じ正の整数である。

【0034】なお、上記合成反応は、すべてドライアイス-エタノールで-70℃に冷却し、Ar置換した状態で行った。得られたアザクラウン系ラダーポリマーの収量は、ジエタノールアミンベースで測定したところ60%であった。

【0035】実施例2

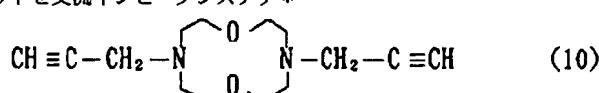
実施例1で合成したポリマーと、LiClO<sub>4</sub>とを1/エーテル中のO、N=1/2となるように秤量して乳鉢で粉碎した後、ハンドプレスでペレット状固体電解質を成形した。このペレットを交流インピーダンスアナ\*

\*ライザーで測定したところ、1.0×10<sup>-3</sup> S/cmの高いイオン伝導度を示した。

【0036】比較例1  
下記式(10)で表されるクラウン系化合物を用い、チーグラーナッター触媒で重合させたところ、予め形成されているアザクラウン環の立体歪みが大きいため、反応の進行が遅く収率は5%であった。

【0037】

【化10】



【0038】比較例2

上記比較例1で合成したポリマーを用い、実施例2と同様にして固体電解質を成形し、このイオン伝導度を測定

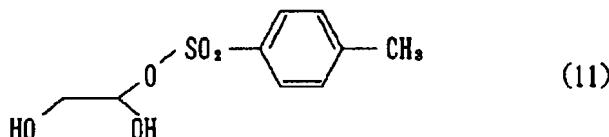
したところ、2.5×10<sup>-3</sup> S/cmであった。

【0039】実施例3

50 1,1,2-トリヒドロキシエチレンを等量のパラトスエンス

11

ルホン酸と混合し、1時間攪拌して得られる反応生成物から融点の差を利用して下記式(11)で表される化合物を製造した。この化合物と、プロバジルブチルリチウムを出発原料に用いて、実施例1と同じ条件で反応を試みたところ、前記式(3)と同様のポリエーテル系環構造\*



## 【0041】実施例4

実施例3において、1,1,2-トリヒドロキシエチレンにかけて、1,2-ジヒドロキシエチレン-1-チオールを用いた以外は、全く同一条件で反応を行ったところ、前記式(2)と同様のポリエーテル系環構造を有するクラウン系ラダーポリマーを得た。この収率は58%であった。

## 【0042】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の製造方法によれば、特定の出発物質を用いて重合体を調製し、ポリエーテル系環の立体構造歪みに影響されることなく、目的とするクラウン系ポリマーを高収率で製造できるようになる。したがって、ポリエーテル系環を有するクラウン系ポリマーを効率よく製造できるようになり、製造コストを低減できる。また、上記方法によってえられるクラウン系ポリマーは、陽イオンに対して配位能を有する、酸素、窒素、硫黄等の非共有電子対を持つヘテロ原子を成分とするポリエーテル系環がトンネル状に配列保持される構造を有するようになるので、これがイオンパスとなってキャリアイオンが安定に移動できるようにな

る。したがって、このクラウン系ポリマーから高イオン伝導度を有する固体電解質が得られるようになる。この結果、本発明によって、各種電気化学デバイス用に有用な高イオン伝導度を有する固体電解質を低コストで提供できるようになる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】本発明の反応出発物質の構造を示す模式図である。

## 【図2】本発明で製造するクラウン系ポリマーの構造を示す模式図である。

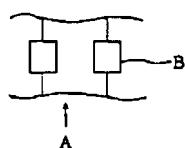
## 【図3】ポリエーテル系環形成前のプロック重合体の構造を示す模式図である。

## 【図4】ポリエーテル系環の形成を説明するための模式図である。

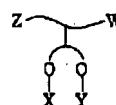
## 【符号の説明】

A	クラウン系ポリマー
B	ポリエーテル系環
P	保護基
X, Y	重合性有機基
W, Z	重合性基

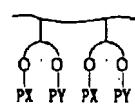
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

